

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# CATALYST FOR POLYMERIZATION OF VINYL COMPOUND AND ITS USE

Patent number: JP9067407  
Publication date: 1997-03-11  
Inventor: TERANO MINORU; NITTA KOHEI; MORI HIDEHARU;  
ONISHI KOKI  
Applicant: TERANO MINORU;; MITSUBISHI CHEM CORP  
Classification:  
- international: C08F4/62; C08F4/02  
- european:  
Application number: JP19950224224 19950831  
Priority number(s):

## Abstract of JP9067407

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a catalyst for polymerization of a vinyl compound, excellent in durability of activity, polymer properties and stability by carrying a transition metal compound through an unsaturated bond in a non-crosslinked copolymer of  $\alpha$ -olefin and diene.

**SOLUTION:** This catalyst for polymerization of a vinyl compound is composed of a carrier carrying a transition metal compound such as titanium trichloride. The carrier is a substantially non-crosslinked copolymer of an  $\alpha$ -monoolefin such as ethylene and a diene such as butadiene and carries the transition metal compound by bonding the transition metal compound through an unsaturated bond in the copolymer. Preferably, the catalyst for polymerization of the vinyl compound is combined with an organic metal compound component.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-67407

(43) 公開日 平成9年(1997)3月11日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08F 4/62	MFG	8930-4J	C08F 4/62	MFG
4/02	MFF		4/02	MFF
H C08F 236/04	MPD	9166-4J	236/04	MPD

審査請求 未請求 請求項の数4 OI (全7頁)

(21) 出願番号 特願平7-224224

(22) 出願日 平成7年(1995)8月31日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成7年5月10日  
 社團法人高分子学会発行の「高分子学会予報集44巻2  
 号」に発表

(71) 出願人 595079342

寺野 裕

石川県能美郡辰口町旭台1-50 大学宿舍  
 A-35

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 寺野 裕

石川県能美郡辰口町大町1-1 大学宿  
 舎A-35

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル化合物重合用触媒並びにその使用

(57) 【要約】

【課題】 従来の担持触媒に認められる欠点のない担持  
 触媒の開発。

【解決手段】  $\alpha$ -モノオレフィン/ジエン共重合体の  
 不飽和結合を利用して、遷移金属化合物を結合させた担  
 持触媒を、そのまゝ触媒として、あるいは有機アルミニ  
 ウム化合物からなる助触媒と組合せる。

【効果】 上記課題が解決されるうえ、生成重合体はビ  
 ニル化合物からの重合体と担体ポリマーとのケミカルブ  
 レンドとして得られる。

(2)

特開平9-67407

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ビニル化合物重合用触媒を構成すべき遷移金属化合物成分を担持したものであり、この担体が $\alpha$ -モノオレフィンとジエンの実質的に非架橋の共重合体であって、その不飽和結合を介して遷移金属化合物を結合させることによってこの遷移金属化合物を担持させたものであることを特徴とする、ビニル化合物重合用触媒。

【請求項2】請求項1記載のビニル化合物重合用触媒と有機金属化合物成分とを組合せたものであることを特徴とする、ビニル化合物重合用触媒。

【請求項3】請求項1または2記載のビニル化合物重合用触媒にビニル化合物を接触させて重合させることを特徴とする、ビニル化合物の重合法。

【請求項4】 $\alpha$ -モノオレフィンとジエンの実質的に非架橋の共重合体であって使用ジエン由来の不飽和結合が少なくとも部分的に遷移金属化合物が結合したことによって飽和されている非架橋重合体(1)とビニル化合物の重合体(2)との複合体からなる、ケミカルブレンド組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ビニル化合物重合用触媒成分に関する。詳しくは、本発明は、オレフィン/ジエン共重合体に遷移金属化合物を担持することにより得られる触媒に関する。

【0002】本発明は、また、この触媒成分を遷移金属成分とする、持続性の高い重合を可能にする触媒、並びにこの触媒を用いるビニル化合物重合体の製造に関するものである。さらには、本発明はこの重合により得られる、触媒担体ポリマーと重合により得られたビニル化合物重合体との複合材料に関する。

【0003】本発明でいう「触媒」は、助触媒を組合せることにより実質的に触媒としての機能を有するようになるもの(その場合は、本発明触媒を特に触媒成分ということがある)、ならびに助触媒を組合せなくてもそれ自身で触媒としての機能を有するもの、の両方を意味するものとする。この選は重合させるべきビニル化合物の種類によって決まる。すなわち、ビニルエーテル等のカチオン重合によって重合するモノマーに対しては助触媒は不要であるけれども、エチレン等の $\alpha$ -モノオレフィンに対しては有機アルミニウム化合物を助触媒として所謂チーグラ型触媒またはカミンスキー型触媒を形成させることによって触媒能が実質的に発現する。従って、以下において「触媒」というときは、「触媒成分」として使用される場合を包含するものとする。

【0004】また、この発明で重合対象としての用語「ビニル化合物」は、その最も広い意味を持つものとして「エチレン性不飽和化合物」と同義ものとして使用しており、エチレン、プロピレン等の $\alpha$ -モノオレフィン

2

およびビニルエーテル、スチレン、(メタ)アクリレート等を包含する(詳細後記)。

## 【0005】

【従来の技術】遷移金属化合物成分、たとえば周期律表第4族金属のハロゲン含有化合物からなる成分、と有機金属化合物成分、たとえば周期律表第1~3族金属性有機金属化合物、との組合せからなる所謂チーグラ型触媒および遷移金属化合物成分としてメタロセン化合物を使用する所謂カミンスキー型触媒は、いずれもビニル化合物、特に $\alpha$ -オレフィン、の重合用触媒として有用なものである。

【0006】これらの触媒は周知であって、特に前者のチーグラ型触媒はその誕生が比較的早かったことから、各種の改変が提案されている。

【0007】そのようなチーグラ型触媒の改変の一つとして、遷移金属成分を担体に担持するというのがあって、担体として無機化合物、たとえばハロゲン化マグネシウム、を使用したものは所謂高活性触媒として知られていて、重合後の生成ポリマーから重合触媒残渣を除去する必要が無いというところから、省力化の点からも有利であることが知られている。

【0008】ハロゲン化マグネシウムを担体とする遷移金属化合物触媒成分は、可溶化させたハロゲン化マグネシウムの析出による担体固体の生成と担持とをin situで行なう場合の外に、既に固体となっている担体に遷移金属化合物を担持させる方法も知られている。また、それ以外の担体として、無機酸化物、たとえばアルミナ、シリカ、チタニア、マグネシア等、が知られている。

【0009】しかしながら、これらの無機物担体を使用する場合は、高活性触媒といっても使用担体が生成ポリマー中に少量残留するのであるから、高品質ポリマーを目的とする場合は、当該残存物による問題点が顕在化する。すなわち、たとえば、担体として使用した無機塩または担体として使用した無機酸化物から生成した無機塩が触媒残渣として残ったり、特に無機酸化物を担体とした場合は時間と共に重合活性が減少したりして、所望のポリマー、たとえば長時間重合によるブロック共重合体、が得られ難いことがある。

【0010】このような触媒残渣残留に基く問題を解消するものとして、ポリマー担体を用いる技術も知られている。たとえば、特開昭63-289004号および特開平1-115909号各公報は、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体に触媒成分化合物(マグネシウム、チタンおよび電子供与体各化合物)を担持した触媒を、また、Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Ed., 31 1561 頁(1993)は同様にポリスチレンビーズ(スチレン・ジビニルベンゼン共重合体)に四塩化チタンを担持した触媒成分を開示している。

【0011】しかし、開示されている限りでは、触媒成分化合物の担持は不十分であるようであって、当初から

(3)

特開平9-67407

3

あるいは重合中に担持成分の脱落が生じて非担持触媒成分基団の微粒子ポリマーが発生したり、触媒活性が低下したりとの不都合があるようである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の担持触媒成分に認められた上記の問題点の解決、具体的には就中、ビニル化合物の重合に利用する際の活性持続性および重合生成ポリマーの粒子性状等のポリマー特性の向上、を目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】本発明は、上記の問題点を解消することを目的とし、担体ポリマーとして特定の不飽和ポリマーの使用ならびにこの特定の不飽和ポリマーの不飽和結合を利用した遷移金属成分の特定の担持触媒の採用によって、この目的を達成しようとするものである。

＜要旨＞すなわち、この発明によるビニル化合物重合用触媒は、ビニル化合物重合用触媒を構成すべき遷移金属化合物成分を担持したものからなり、この担体が $\alpha$ -モノオレフィンとジエンの実質的に非架橋の共重合体であって、その不飽和結合を介して遷移金属化合物を結合させることによってこの遷移金属化合物を担持させたものであること、を特徴とするものである。

【0014】また、この発明によるビニル化合物重合用触媒は、上記ビニル化合物重合用触媒と有機金属化合物とを組合せたものからなること、を特徴とするものである。

【0015】さらにまた、本発明によるビニル化合物の重合法は、上記のビニル化合物重合用触媒にビニル化合物を接触させて重合させること、を特徴とするものである。

【0016】本発明は、また、このポリマー担持触媒成分を含んでなる触媒の使用の結果としての、担体ポリマーと生成ビニル化合物重合体とのケミカルブレンド組成物を提供するものである。

【0017】すなわち本発明によるケミカルブレンド組成物は、 $\alpha$ -モノオレフィンとジエンの共重合体であって使用ジエン由来の不飽和結合が少なくとも部分的に遷移金属化合物の付加によって飽和されている非架橋重合体(1)とビニル化合物の重合体(2)との重合体からなること、を特徴とするものである。

＜効果＞本発明に従って担体用ポリマーとして不飽和結合を有するものを使用して、その不飽和結合を利用して遷移金属化合物成分を担持させたことによって、前記した従来の担持触媒成分に認められた問題点が解決される。すなわち、遷移金属化合物の担持が強固であるので、非担持物による微粒子ポリマーの生成の問題は事実上存在せず、またこの担持触媒から組成される触媒は活性の持続時間が長くて、リビング的挙動を示すようであるので、ブロック共重合体の製造等に有用である。

4

【0018】そして、このポリマー担持触媒成分の使用の結果として得られるビニル化合物の重合体は担体として使用したポリマーとのケミカルブレンド組成物であって、両重合体の単純なブレンド組成物とは異なる力学特性を有する有用な新規重合体である。

【発明の具体的説明】本発明は、基本的には、ビニル化合物重合用の触媒成分に関する。

＜担持触媒成分＞

(1) 担体

10 本発明で使用する担体は、 $\alpha$ -モノオレフィンとジエンとの共重合体である。ここで、「 $\alpha$ -モノオレフィンとジエンとの共重合体」とは、挙示の二単量体のみの共重合体に限定されるものではなく、複数の $\alpha$ -モノオレフィン及び/又は複数のジエンを共重合させた三元ないし多元共重合体を包含するものとする。また、この共重合体は結晶性のものでも、非晶質のものであってもよい。

【0019】この $\alpha$ -モノオレフィンとしては、エチレンおよびその同族体である $\alpha$ -モノオレフィン（たとえば炭素数10程度までのもの）が典型例である。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、その他を例示することができる。

【0020】この共重合体を構成する共単量体であるジエンとしては、ブタジエンおよびその同族体である共役または非共役ジエンが典型例の一つである。

【0021】ジエンの他の典型例は、上記の非共役ジエン以外の非共役ジエン、特に環式構造を有するもの、たとえば、エチリデンノルボルネン、である。

【0022】なお、適当な非共役ジエンは、所謂EPDMとして知られているエチレン-プロピレン系エラストマー用の非共役ジエンにその具体例を見出すことができる。

【0023】すなわち、本発明で使うことができるジエンとしては、ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、メチル-1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、メチル-1,6-オクタジエン、1,9-デカジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルネン、等が例示される。これらのうち、1,4-ヘキサジエン、メチル-1,4-ヘキサジエン、メチル-1,6-オクタジエン、およびエチリデンノルボルネン等が好ましい。

【0024】必要に応じてさらに共重合させることができる共単量体としては、後記したビニル化合物の例示の中にその具体例を見出すことができる。

【0025】この $\alpha$ -モノオレフィン/ジエン共重合体は、適当なものが入手できない場合でも、その合成は容易であって、所定単量体の共重合によって得ることができる。

50 【0026】そのような $\alpha$ -モノオレフィン/ジエン共

(4)

特開平9-67407

5

重合体の製造法は、たとえば特公昭64-2128号、同64-9327号、特公平6-9327号、特開平2-311507号等各公報に開示されている。エチレン、プロピレン等の単独、あるいは共重合により結晶性、あるいは非晶性の重合体が得られる。ジエンの導入の仕方は特に指定はないが、通常はオレフィンと共存でランダムに共重合する方法、オレフィンの重合後、ジエンとオレフィンの共重合する方法等が例示される。

【0027】担体としての $\alpha$ -モノオレフィン/ジエン共重合体のジエンの含量は、遷移金属化合物を担持させたときの遷移金属含量およびビニル化合物重合後に形成されるべきケミカルブレンド中の担体由来ポリマーの含量を所定の値にすべく定めることができる。一般に、ジエンの全体中のモル含量でいえば、0.1~30モル%、好ましくは0.3~15モル%である。

【0028】なお、この共重合体が非晶性であるか、結晶性であるかは、オレフィンの種類や組成、立体規則性により異なる。どちらが好ましいかは、目的とする触媒特性及び/又はケミカルブレンド/複合材料、などにより異なる。

【0029】担体用ポリマーは、ケミカルブレンドの一成分としての利用を考えれば、非架橋の溶解可能なものが好ましい。

<遷移金属化合物>上記の担体ポリマーに担持させるべき遷移金属化合物としては、チーグラ型触媒およびカミンスキー型触媒の遷移金属化合物として使用しうる任意の化合物が本発明で対象となりうる。

【0030】まず、金属としては、周期律表第4族のもの、特にTi、Zr、およびHfが挙げられる。そして、その化合物としては、典型的にはハロゲン化合物および(または)アルコキシ化合物、等が用いられる。これらの遷移金属の原子価の全部がハロゲン原子および(または)アルコキシ基で充足されている化合物が典型的であるが、原子価の一部ないし全部が他の基および(または)配位子で充足されていてもよい。そのような基ないし配位子としては、一般には、ヒドリド基、フェニル基、ベンジル基等のアリル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基等の共役五員環配位子、アミド基、等が例示される。

【0031】好ましい4族遷移金属化合物は、三塩化チタン、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、チタノセンジクロリド、ジルコノセンジクロリド、等のハロゲン化合物である。特に好ましくは、三塩化チタン、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、等のハロゲン化合物である。

<遷移金属化合物の担持>本発明による担持触媒成分は、上記担体不飽和ポリマーに、その不飽和結合を利用して、遷移金属化合物を担持したものである。

【0032】共有結合の形成は、一方の反応性基として

6

の担体ポリマーの不飽和結合と他方の反応性基を与える所与の遷移金属化合物の種類とに応じて合目的な任意の方法によって実施することができる。

【0033】両反応性基の直接反応は必ずしも容易ではないことがふつうであるから、一方または両方を反応性誘導体に変換してから反応させることが便利であることが多い。

【0034】そのような間接的な反応方法の一例は、担体ポリマーの不飽和結合をハロゲン化、たとえば臭素の付加あるいは臭化水素の付加により臭素化し、アルカリ金属たとえばリチウムまたはナトリウムと反応させ(脱ハロゲン化リチウム等)、このようにアルカリ金属化したポリマーを遷移金属のハロゲン化合物と反応させて(脱ハロゲン化リチウム等)、炭素-金属結合を形成させることからなる。これらの反応は、関与反応体の少なくとも一方に対する溶剤中で溶液状態あるいは懸濁状態で実施することかふつうである。担体ポリマー/遷移金属化合物の重量比は、100/1~1/100程度がふつうである。非担持遷移金属化合物を除去するために、該化合物用の溶剤で生成担持触媒を洗浄することもできる。

【0035】均一な担持のためには、担体ポリマーが可溶化されない場合は、微細な粒子(たとえば平均粒径700 $\mu$ m以下)であることが好ましい。

【0036】一般に、触媒成分中の遷移金属化合物の量は、遷移金属原子の重量換算で0.01~15重量%、好ましくは0.1~5重量%である。

<触媒の形成>本発明触媒成分は、重合対象としてのビニル化合物の種類如何によっては、それ自身が触媒として機能するばかりでなく、チーグラ型触媒またはカミンスキー型触媒に使用されているところに従って、助触媒というべき有機アルミニウム化合物と組合せて触媒を形成する場合もあることは、前記したところである。

【0037】その場合の有機アルミニウム化合物としては、チーグラ型およびカミンスキー型触媒に使用可能とされているものが一般に本発明でも使用可能である。

【0038】そのような有機アルミニウム化合物としては、(イ)トリアルキルアルミニウム、たとえば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等、(ロ)ハロゲン含有有機アルミニウム、たとえば、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジエチルアルミニウムフルオリド、ジエチルアルミニウムイオダイド等、(ハ)有機アルコキシアルミニウム化合物、たとえば、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、エチルアルミニウムジエトキシド等、(ニ)有機アルミニウ



(5)

特開平9-67407

7

ムヒドリド化合物、たとえば、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等、(ホ)有機アルミニウムオキシ化合物、たとえば、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサン、ジイソブチルアルミノキシブチルボロン酸等、が例示される。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、ハロゲン含有有機アルミニウム、有機アルミニウムオキシ化合物等が好ましく用いられる。

【0039】有機アルミニウム化合物は $\alpha$ -モノオレフィンおよび芳香族不飽和化合物等の重合には必要性が高いが、カチオン重合性モノマーたとえばビニルエーテル等の重合には使用する必要がないか、あるいは被塗の原因になるので使用できない。

【0040】本発明で使用する担持触媒および必要に応じて用いる有機アルミニウム化合物の使用量は任意である。例えば溶媒重合の場合は、前者の使用量は遷移金属原子として $10^{-7}$ 〜 $10^3$  ミリモル/リットル、好ましくは $10^{-4}$ 〜 $10$  ミリモル/リットルである。後者を使用する場合は、A1/遷移金属のモル比で通常1〜100,000、好ましくは5〜10,000の範囲である。

【0041】ビニル化合物の重合には、本発明担持触媒および必要に応じて使用する有機アルミニウム化合物は反応槽に別々に導入してもよいし、両者を予め接触させたものを反応槽に導入してもよい、両者を予め接触させる際に、重合するモノマーの存在下でこれを行ってモノマーを一部重合させる(いわゆる予備重合)ことも可能である。本発明の触媒は、上記両成分以外に、他の成分を含みうるものである。加えることの可能な第三成分(任意成分)としては、例えば $H_2O$ 、メタノール、エタノール、ブタノール等の活性水素含有化合物、エーテル、エステル、アミン等の電子供与性化合物、ホウ酸フェニル、亜リン酸フェニル、テトラエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシ含有化合物、トリフェニルホウ素、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素等のルイス酸、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルビニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、等のイオン性化合物、等を例示することが可能である。

<ビニル化合物の重合>

<ビニル化合物>本発明では、重合させるべき「ビニル化合物」は、その用語の最も広い意味において捉えていることは前記したところである。従って、これは「エチレン性不飽和化合物」と同義というべきであって、エチレンおよびその同族体である $\alpha$ -モノオレフィン(たとえば、炭素数12程度までのもの)ならびにその不飽和誘導体である共役および非共役ジオレフィンの外に、スチレンおよびビニルナフタレンならびにその側鎖およ

8

び(または)核置換体(置換基は低级アルキル( $C_1$ 〜 $C_6$ 程度)、ハロメチル、ハロゲン、その他)、ハロゲン化ビニル、(メタ)アクリル酸およびその誘導体(たとえばエステル(炭素数10程度までの、アルキルエステル)、アミド、その他)、上記と異なる非共役ジエン化合物(たとえば、エチリデンノルボルネン)、ビニルエーテル(たとえば、 $\sim C_6$ アルキルビニルエーテル)、ビニルないしアリルシラン(たとえばトリ $C_1$ 〜 $C_6$ アルキルビニルシラン、およびトリ $C_1$ 〜 $C_6$ アルキルアリルシラン)、(メタ)アクリロニトリル、を包含するものである。

【0042】具体的には、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1等の $\alpha$ -オレフィン、ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、メチルヘキサジエン、1,7-オクタジエン、メチル-1,6-オクタジエン等のジエン化合物、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン等の芳香族不飽和化合物、トリメチルビニルシラン、トリメチルアリルシラン、イソブチルビニルエーテル、アクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、塩化ビニル等の極性ビニル化合物等が例示される。

【0043】これらのうちで代表的なものは、 $\alpha$ -モノオレフィン、特に炭素数2〜12程度のものの単独または併用である。従って、本発明で代表的なビニル化合物は、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、およびこれらの二種以上の併用およびエチレンとプロピレンと共役ないし非共役ジエン(たとえばエチリデンノルボルネン)との併用である。

【0044】本発明による担持触媒は、溶媒を用いる溶媒重合に適用されることはもちろんであるが、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、気相重合、熔融重合にも適用される。また、連続重合、回分重合にも適用される。

【0045】溶媒重合の場合の溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が用いられる。

【0046】重合温度は、 $-100$ 〜 $230$ °C程度、好ましくは $-20$ 〜 $100$ °Cである。反応系の圧力は特に制限はないが、ガス状のモノマーの場合は、一般に、常圧〜 $2000$ 気圧、好ましくは常圧〜 $100$ 気圧の範囲である。

【0047】また、重合に際しては公知の手段、例えば温度、圧力の測定あるいは水素の導入、により分子重量調節を行うことができる。

<生成重合体>本発明の特色の一つは、本発明触媒を必要に応じて助触媒と共に使用してビニル化合物を重合させて得られる重合体が、単純な当該ビニル化合物の重合

(6)

特開平9-67407

9

体ではなくて、触媒担体として使用した $\alpha$ -モノオレフィン/ジエン共重合体（ただし、ジエン由来の不飽和結合の少なくとも一部は、遷移金属化合物と共有結合していることによって失われている）とのケミカルブレンドである。

【0048】このようなケミカルブレンドないし複合体の組成は、担体として使用した $\alpha$ -モノオレフィン/ジエン共重合体の量と生成ビニル重合体の重合量との比に対応する。

【0049】 $\alpha$ -モノオレフィン/ジエン共重合体と、本触媒を用いて得られるビニル化合物重合体との量比は任意であるが、一般には、前者と後者の重量比で1/99から99/1、好ましくは10/90から90/10の範囲である。

【0050】重合対象としてのビニル化合物としてジエンないしポリエン化合物を使用せず、あるいは重合中に架橋反応が生じなければ、生成重合体すなわちケミカルブレンド/複合体は本質的には熱可塑性重合体の範疇に属するものである。従って、本発明による生成重合体も、この種の重合体に慣用されているところに従って、各種の補助資材、たとえば、樹脂質ないしゴム質重合体、無機ないし有機の充填材、安定剤、滑剤、結晶核剤、染料、その他を配合することができる。

【0051】

【実施例】

【実施例-1】

＜担体ポリマーの製造＞特開平2-311507号公報の実施例-2に記載の方法で、プロピレン/メチル-1,6-オクタジエン共重合体を製造した。この共重合体は、1,6-オクタジエンを2.7モル%、プロピレンを97.3モル%含有していた。<sup>13</sup>C-NMRの測定の結果、[mmmm]ペンタッド分率が0.91であった。GPCの測定の結果、数平均分子量は $2.9 \times 10^4$ であり、重量平均分子量と数平均分子量の比(Q値)は5.1であった。

表-1

	重合時間 (h)	生成ケミカルブレンド (g) (ポリエチレン重量 (g))
実施例-1	1.0	0.59 (0.19)
-2	3.0	0.92 (0.52)
-3	25.0	3.20 (2.80)
-4	50.0	4.55 (4.15)
-5	100.0	8.26 (7.86)

【実施例-6】

＜スチレンの重合＞実施例-1と同様のフラスコを用い、トルエンを100ミリリットル、トリエチルアルミニウムを1ミリモル、スチレンを10ミリリットルを装

+【0052】この共重合体10グラムを $\alpha$ -ジクロロベンゼン200ミリリットルに加えて130℃で溶解させ、ついで窒素気流下で濾過により不溶部分を取り除き、その後エタノールで析出させ、析出物を、乾燥させて以後の検討に用いた。

＜担持触媒の製造＞この乾燥ポリマー3グラムを四塩化炭素100ミリリットルに懸濁させ、ついで臭素の四塩化炭素溶液（0.03モル/リットル）を50ミリリットル滴下して、室温で8時間反応させ、固体成分をろ別し、四塩化炭素500mlで洗浄した後、45℃で減圧乾燥した。ついで、該臭素化合物をトルエン溶液100ミリリットルに懸濁させ、金属リチウム0.3グラムを加えて、室温で8時間反応させた。反応終了後、未反応の金属リチウムを取り除き、ついで四塩化タンのトルエン溶液（0.06モル/リットル）を50ミリリットル滴下し、さらに8時間反応させた後、トルエンで洗浄し、乾燥させて、担持触媒を得た。この触媒中には、チタンが0.18重量%担持されていた。

＜エチレンの重合＞300ミリリットルの3ツ口フラスコを十分に乾燥させ、窒素置換した後、脱水および脱気したトルエンを100ミリリットル、上記で合成した担持触媒を0.40グラム（チタン原子換算で15マイクロモル）、ついで助触媒としてトリエチルアルミニウムを3ミリモル装入し、エチレンを常圧で導入しつつ60℃で1時間重合を行なった。重合終了後、得られたスラリーに塩酸/エタノール約20ミリリットルを加えて5分間攪拌した後、700ミリリットルのエタノール中に全量を加え、さらに1時間攪拌した後、ろ別し、乾燥した。この結果、0.19グラムのポリエチレンを含むケミカルブレンド/複合材料0.59グラムが得られた。

【実施例-2～5】重合時間を3時間、25時間、50時間、100時間に変更する以外はすべて実施例-1と同様の条件で反応を行なった。結果は、表-1に示す通りであった（実施例1の結果も併記）。

【0053】

※入し、ついで実施例-1で製造した触媒0.45グラムを装入して、50℃で13.5時間重合を行なった。重合終了後、実施例-1と同様の後処理を行なった結果、0.11グラムのポリスチレンを含むケミカルブレンド

(7)

特開平9-67407

11

／複合材料0.56グラムが得られた。

〔実施例-7〕

＜イソブチルビニルエーテルの重合＞実施例-1と同様のフラスコを用い、イソブチルビニルエーテルを10ミリリットル、実施例-1で製造した触媒成分を0.50グラム投入して0℃で1時間重合を行なった。重合終了後、実施例-1と同様の後処理を行なった結果、0.21グラムのポリイソブチルビニルエーテルを含むケミカルブレンド／複合材料0.71グラムが得られた。

〔実施例-8〕

＜担体ポリマーの製造＞エチレン／プロピレン／1,4-ヘキサジエン共重合体としてデュポン社製「ノーデル1145」を使用した。この共重合体は、1,4-ヘキサジエンを1.2モル％、エチレンを80.0モル％、プロピレンを18.8モル％含有していた。GPC測定の結果、数平均分子量 $1.4 \times 10^5$ （ポリスチレン標準）であり、重量平均分子量と数平均分子量の比（Q値）は3.3であった。

【0054】上記担体ポリマー10グラムをトルエン200ミリリットルに溶解し、エタノールでポリマーを析出させ、この操作を3度行なった後、乾燥して、以後の検討に用いた。

＜触媒の製造＞乾燥したポリマー3グラムをクロロホルム100ミリリットルに溶解し、ついで臭化水素（9mmol/l）を1ml導入して、室温で8時間反応させた。ついで、該臭化物をトルエン100ミリリットルに溶解し、金属リチウム0.3グラムを加えて、室温下8時間反応させた。反応終了後、未反応の金属リチウムを取り除き、ついで四塩化チタンのトルエン溶液（0.06モル／リットル）を50ミリリットル滴下し、さら

12

に8時間反応させた後、濃縮し、濃縮物をエチルエーテルで洗浄して、触媒を得た。この触媒には、チタンが0.23重量％担持されていた。

＜エチレンの重合＞上記で得た触媒を0.4グラム用いる以外はすべて実施例-1と同一の条件で重合を行った。その結果、0.13グラムのポリエチレンを含むケミカルブレンド／複合材料0.53グラムが得られた。

〔実施例-9〕

＜スチレンの重合＞実施例-8で得た触媒0.34グラム用いる以外はすべて実施例-6と同一の条件で重合を行った。その結果、0.23グラムのポリスチレンを含むケミカルブレンド／複合材料0.47グラムが得られた。

〔実施例-10〕

＜イソブチルビニルエーテルの重合＞実施例-8で得た触媒を1.0グラム用いる以外はすべて実施例-7と同一の条件で重合を行なった。その結果、0.56グラムのポリイソブチルビニルエーテルを含むケミカルブレンド／複合材料1.56グラムが得られた。

【0055】

【発明の効果】遷移金属化合物を触媒とし、しかもこれを担体に担持したときに、担体として $\alpha$ -モノオレフィン／ジエン共重合体を使用して、その不飽和結合を利用して遷移金属化合物を担体に共有結合で結合させているので、遷移金属化合物の担持が強固でない場合に認められる問題が解決され、また生成重合体が担体ポリマーとのケミカルブレンドとして得られて新規な複合材料を与えること、さらには本発明の触媒は触媒活性が長時間維持され安定性に優れることは「発明の一般的説明」の項において前記したところである。

フロントページの続き

(72)発明者 新田 晃 十

石川県能美郡辰口町大口ノ1-1 大字宿舎C-34

(72)発明者 森 秀 晴

石川県能美郡辰口町大口ノ1-1 大字宿舎D-54

(72)発明者 大西 広 三

石川県能美郡辰口町宮竹カ59-1 アブニール205

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**